

**CATALYST FOR TRIMERIZATION REACTION OF ETHYLENE, AND METHOD OF TRIMERIZATION REACTION OF ETHYLENE USING THE SAME**

**Publication number:** JP2000176291

**Publication date:** 2000-06-27

**Inventor:** MIMURA HIDEYUKI; OGURI MOTOHIRO; OKADA HISANORI

**Applicant:** TOSOH CORP

**Classification:**

- international: **B01J31/22; C07B61/00; C07C2/32; C07C11/107; C07B61/00; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; B01J31/22; C07C2/32; C07C11/107**

- European:

**Application number:** JP19980358769 19981217

**Priority number(s):** JP19980358769 19981217

**Report a data error here**

**Abstract of JP2000176291**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a catalyst for trimerization reaction of ethylene which enables 1-hexene to be prepared from ethylene in a good efficiency with high selectivity by constituting the catalyst of three components of a chromium complex facially coordinated with neutral multidentate ligands, an alkyl metal compound and an ionized ionic compound expressed by a specific formula. **SOLUTION:** This ethylene trimerization catalyst consists of at least three components of a chromium complex facially coordinated with neutral multidentate ligands, an alkyl metal compound and an ionized ionic compound expressed by the formula (in the formula, [L]<sup>+</sup> is a cation containing an element selected from groups 1, 7-11 and 14-16 in the periodic table, M1 is an element selected from groups 3 and 13 in the periodic table, each of R1 and R5 is a substituent having no hard base, and each of R2-R4 is a substituent). In this case, fluorine atom, chlorine atom, acyl group, alkoxy group or the like are listed as a hard base and, when these hard bases are contained in the substituent, the catalyst generates a problem such as increasing an amount of by-product polyethylene.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-176291

(P2000-176291A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000. 6. 27)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22	Z 4 G 0 6 9
C 0 7 C 2/32		C 0 7 C 2/32	4 H 0 0 6
11/107		11/107	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平10-358789	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22) 出願日	平成10年12月17日 (1998. 12. 17)	(72) 発明者	三村 英之 三重県四日市市別名3丁目5-1
		(72) 発明者	小栗 元宏 三重県四日市市別名6丁目7-8
		(72) 発明者	岡田 久則 三重県四日市市垂坂町368-1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化反応触媒及びそれを用いたエチレンの三量化反応方法

(57) 【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

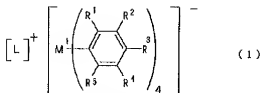
【解決手段】 中性の多座配位子がfacialに配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び特定のイオン化イオン性化合物の少なくとも3成分からなる触媒を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】中性の多座配位子がfacialに配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び下記一般式

(1)

【化1】



(式中、[L]<sup>+</sup>は周期表の1、7～11及び14～16族から選ばれる元素を含むカチオンを表す。また、M<sup>+</sup>は周期表の3及び13族から選ばれる元素を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は互にかた一方基を有しない置換基を表し、R<sup>3</sup>～R<sup>5</sup>は置換基を表す)で示されるイオン化イオン性化合物の少なくとも3成分からなるエチレンの三量化反応触媒。

【請求項2】一般式(1)で表されるR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、置換基を有しているもよい炭素数1～10のアルキル基、アリール基若しくはアルキルチオ基、水素原子、シアノ基、チオシアネート基又はニトロ基から選ばれるものであり、またR<sup>3</sup>～R<sup>5</sup>はそれぞれ独立して、置換基を有しているもよい炭素数1～10のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホン酸基若しくはアシル基、フッ素原子、塩素原子、水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、チオシアネート基又はニトロ基から選ばれるものであることを特徴とする請求項1に記載のエチレンの三量化反応触媒。

【請求項3】一般式(1)で表されるLがM<sup>2+</sup>、M<sup>3+</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、E<sup>1</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>又はE<sup>2</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>で表されるものであり、M<sup>2+</sup>は周期表の1又は11族から選ばれる元素、M<sup>3+</sup>は周期表の7～10族から選ばれる元素、E<sup>1</sup>は炭素原子、酸素原子又はイウ原子、E<sup>2</sup>は窒素原子又はリン原子を示し、R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>は置換基を有しているもよいシクロペンタジエンル基、インデンル基又はフルオレニル基、R<sup>8</sup>～R<sup>14</sup>は置換基を有しているもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有しているもよい炭素数1～10のアリール基又は水素原子から選ばれるものであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のエチレンの三量化反応触媒。

【請求項4】中性の多座配位子がfacialに配位したクロム錯体が下記一般式(2)

AcrB<sub>n</sub> (2)

(式中、Aは中性の多座配位子である。nは1～3の整数であり、Bは水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、カルボキシレート基若しくはジケトナート基、ハロゲン原子、アミド、イミド、アルコキシド、チオアルコキシド、カルボニル、アレーン、アルケン、アルキン、アミン、イミン、ニトリル、イソニトリル、ニトロシル、ホスフィン、ホスファイト、エーテル、スルフト

及びスルホキシドからなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される錯体であることを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載のエチレンの三量化反応触媒。

【請求項5】中性の多座配位子が三脚型構造を有することを特徴とする請求項1乃至請求項4に記載のエチレンの三量化反応触媒。

【請求項6】アルキル金属化合物が下記一般式(3)

R<sub>p</sub>MX<sub>q</sub> (3)

(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であって、しかもp+qは1～3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、銅又はアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項5に記載のエチレンの三量化反応触媒。

【請求項7】請求項1乃至請求項6のいずれかに記載のエチレンの三量化反応触媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化反応方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化反応触媒、及びそれを用いたエチレンの三量化反応方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造するエチレンの三量化反応触媒、及びそれを用いたエチレンの三量化反応方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化して1-ヘキセンを得る方法において、特定の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒を用いることは公知である。例えば、特開平10-7712号公報には、特定の窒素配位子が配位したクロムの塩素錯体とアルキル錯体とアルミニウム化合物からなる触媒が、特開平10-231317号公報には、環状ポリアミン又はドトロリス(ピラゾリル)ボレートが配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平10-7712号公報に記載の方法は、触媒活性が低いという問題があった。また、オリゴマー中の1-ヘキセン選択性も低く、工業的な観点から十分なものではなかった。また、特開平10-231317号公報に記載の方法も触媒活性は低いものであった。さらに、選択性に関しても1-ヘキセンよりもポリエチレンの生成が多いばかりか、オリゴマー中の1-ヘキセン選択性も低いという欠点があった。

【0004】本発明は上記の課題に鑑みてなされたもの

であり、その目的は、LLEDPBの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率的、かつ高選択的に製造することができるエチレンの三量化反応触媒、及びそれを用いたエチレンの三量化反応方法を提供することである。

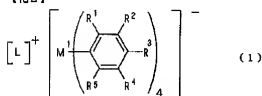
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、中性の多座配位子がfacialに配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び特定のイオン化イオン性化合物の少なくとも3成分からなるエチレンの三量化触媒を用いると高い活性でエチレンの三量化反応が進行し、高選択的に1-ヘキセンが生成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち本発明は、中性の多座配位子がfacialに配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び下記一般式(1)

【0007】

【化2】



【0008】(式中、[L]<sup>+</sup>は周期表の1, 7~11及び14~16族から選ばれる元素を含むカチオンを表す。また、M<sup>+</sup>は周期表の3及び13族から選ばれる元素を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>5</sup>はかたい塩基を有しない置換基を表し、R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>は置換基を表す)で示されるイオン化イオン性化合物の少なくとも3成分からなるエチレンの三量化反応触媒とそれを用いたエチレンの三量化反応方法に関する。

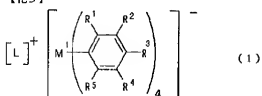
【0009】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0010】本発明においては、エチレンの三量化触媒を構成する一成分として、下記一般式(1)

【0011】

【化3】



【0012】(式中、[L]<sup>+</sup>は周期表の1, 7~11及び14~16族から選ばれる元素を含むカチオンを表す。また、M<sup>+</sup>は周期表の3及び13族から選ばれる元素を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>5</sup>はかたい塩基を有しない置換基を表

し、R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>は置換基を表す)で示されるイオン化イオン性化合物が好適なものとして用いられる。

【0013】上記一般式(1)において、R<sup>1</sup>とR<sup>5</sup>はかたい塩基を有しない置換基である。ここで、かたい塩基とは、HSAB原理から定義されるものである【化学選書有機金属化学—基礎と応用—、80頁(裳華房)】。即ち、かたい塩基として、フッ素原子、塩素原子、シリル基及びアルコキシ基等が挙げられる。本発明においては、これらのかたい塩基が置換基の中に含まれると副生ポリエチレンの生成が増加し、場合によっては1-ヘキセンよりもポリエチレンの生成量が多くなったり、またオリゴマー中の1-ヘキセン選択率が低下する問題が発生する。言い換えれば、置換基の中にかたい塩基を有しなければ、ポリエチレンの副生が抑えられたり、オリゴマー中の1-ヘキセン選択率が高まる効果が認められる。

【0014】R<sup>1</sup>とR<sup>5</sup>の具体的な例としては、特に限定されるものではないが、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基類、フェニル基等のアリール基類、メチルチオ基、ブチルチオ基等のアルキルチオ基類、水素原子、シアノ基、チオシアネート基又はニトロ基等が挙げられる。

【0015】またR<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>は置換基であり、特に限定されるものではないが、具体的にメチル基、エチル基、プロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-エトキシ-2-プロピル基、トリフルオロメチル基等のアルキル基類、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基等のアリール基類、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基類、メチルチオ基、ブチルチオ基等のアルキルチオ基類、p-トルエンスルホン酸基、トリフルオロメタンスルホン酸等のスルホン酸基類、アセチル基、ベンゾエート基等のアシル基類、フッ素原子、塩素原子、水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、チオシアネート基又はニトロ基等が挙げられる。

【0016】上記一般式(1)において、M<sup>+</sup>として周期表の3及び13族の元素が挙げられる。このうち活性や入手の面から、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ホウ素又はアルミニウムが好ましく用いられる。さらに好ましくは、ホウ素又はアルミニウムが用いられる。

【0017】一般式(1)の[L]<sup>+</sup>は周期表の1, 7~11及び14~16族から選ばれる元素を含むカチオンを示す。Lは、M<sup>2+</sup>、M<sup>3+</sup>R<sup>6+</sup>R<sup>3+</sup>、E<sup>1+</sup>R<sup>6+</sup>R<sup>10+</sup>又はE<sup>2+</sup>R<sup>11+</sup>R<sup>12+</sup>R<sup>13+</sup>R<sup>14+</sup>で表されるものであり、M<sup>2+</sup>は周期表の1又は11族から選ばれる元素、M<sup>3+</sup>は周期表の7~10族から選ばれる元素、E<sup>1+</sup>は炭素原子、酸素原子又はイオウ原子、E<sup>2+</sup>は窒素原子又はリン原子を表す。

【0018】R<sup>6+</sup>とR<sup>7+</sup>は特に限定されるものではない

が、例えば、シクロペンタジエンル基、メチルシクロペンタジエンル基、ペンタメチルシクロペンタジエンル基、インデンル基又はフルオレンル基等が挙げられる。これらの置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。また、 $R^1 \sim R^{14}$ は特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等のアルキル基類、フェニル基、p-トリル基等のアリール基類、水素原子が挙げられる。

【0019】 $L$ が $M^3$ のイオン化イオン性化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、リチウムテトラフェニルボレート、リチウムテトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス(4-フルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス[3, 5-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ボレート、銀テトラフェニルボレート等が挙げられる。 $L$ が $M^3 R^8 R^9 R^7$ のイオン化イオン性化合物としては、特に限定されるものではないが、フェロセニウムテトラフェニルボレート、フェロセニウムテトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラキス(4-フルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラキス[3, 5-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ボレート等が挙げられる。また、 $L$ が $E^1 R^8 R^9 R^{10}$ のイオン化イオン性化合物としては、特に限定されるものではないが、トリチルテトラフェニルボレート、トリチルテトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラキス(4-フルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラキス[3, 5-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ボレート、トリメチルホスホニウムテトラキス(4-フルオロフェニル)ボレート、トリエチルオキソニウムテトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。さらに、 $L$ が $E^2 R^{11} R^{12} R^{13} R^{14}$ のイオン化イオン性化合物としては、特に限定されるものではないが、活性プロトンを含むものとしてトリメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジドデシルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジドデシルアンモニウムテトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、ジドデシルアンモニウムテトラキス(4-フルオロフェニル)ボレート、ジドデシルアンモニウ

ムテトラキス[3, 5-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ボレート、 $N$ ,  $N$ -ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、 $N$ ,  $N$ -ジメチルアニリニウムテトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、 $N$ ,  $N$ -ジメチルアニリニウムテトラキス(4-フルオロフェニル)ボレート、 $N$ ,  $N$ -ジメチルアニリニウムテトラキス[3, 5-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ボレート、 $N$ ,  $N$ -ジドデシルアニリニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ(オ-トリル)ホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ(p-トリル)ホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ(メチル)ホスホニウムテトラキス(4-フルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。

【0020】これらのうち活性の面から、ジドデシルアンモニウムテトラキス(4-フルオロフェニル)ボレート、ジドデシルアンモニウムテトラキス[3, 5-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ボレート、 $N$ ,  $N$ -ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、 $N$ ,  $N$ -ジメチルアニリニウムテトラキス[3, 5-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ボレートが好ましく用いられる。これらのイオン化イオン性化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0021】イオン化イオン性化合物の使用量は、後記のクロム錯体1モルに対して0.1~1000当量であり、好ましくは0.2~100当量、より好ましくは0.5~50当量である。イオン化イオン性化合物の使用量がクロム錯体1モルに対して0.1当量未満の場合は、触媒活性が十分に得られない。一方、使用量がクロム錯体1モルに対して1000当量を超える場合には、触媒活性が増加せず経済的に好ましくない。

【0022】本発明においては、エチレンの三量体化触媒を構成する一成分として、中性の多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いられる。中性の多座配位子がfacialに配位したクロム錯体は、下記一般式(2)



(式中、Aは中性の多座配位子である。nは1~3の整数であり、Bは水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、カルボキシレート基若しくはジケトナート基、ハロゲン原子、アミド、イミド、アルコキシド、チオアルコキシド、カルボニル、アレーン、アルケン、アルキン、アミン、イミン、ニトリル、イソニトリル、ニトロシル

基、ホスフィン、ホスファイト、エーテル、スルフィド及びスルホキシドからなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される錯体が好適なものとして挙げられる。

【0023】ここで、クロム錯体に配位させる中性の多座配位子としては、三脚型構造を有する多座配位子、環状型構造を有する多座配位子及びブリッジ型構造を有する多座配位子が挙げられる。三脚型構造を有する多座配位子として通常用いられるものとしては、特に限定されるものではないが、例えば、トリス(メトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)プロパン、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)ブタン、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(プロポキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタン、トリフルリルメタン、トリス(5-メチル-2-フルリル)メタン、トリス(5-エチル-2-フルリル)メタン、トリス(5-ブチル-2-フルリル)メタン、1, 1, 1-トリフルリルエタン、トリフルリルアミン、トリフルリルホスフィン、トリフルリルホスフィンオキシド等の含酸素多座配位子類、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ブチルチオメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(フェニルチオメチル)エタン、トリス(チエニル)メタン等の含イオウ多座配位子類、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタン、トリス(ピラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)プロパン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ブタン、トリス(2-ピリジル)メタン、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタン、トリス(2-ピリジル)アミン、トリス(2-ピリジル)ホスフィン、トリス(2-ピリジル)ホスフィンオキシド、トリス(2-ピリジル)ヒドロキシメタン、トリス(1-イミダゾリル)メタン等の含窒素多座配位子類、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタン等の含リン多座配位子類が挙げられる。

【0024】また、環状型構造を有する多座配位子としては、特に限定されるものではないが、例えば、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリエチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリイソプロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリブチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサ

ン、1, 3, 5-トリノブチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリシクロヘキシル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリベンジル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリフェニル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、2, 4, 6-トリメチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリエチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリイソプロピル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリブチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリシクロヘキシル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリフェニル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン等の含窒素多座配位子類、1, 3, 5-トリチアシクロヘキサン、1, 4, 7-トリチアシクロノナン、1, 4, 7, 10-テトラチアシクロデカン、1, 5, 9, 13-テトラチアヘキサデカン等の含イオウ多座配位子類、1, 3, 5-トリオキサシクロヘキサン、1, 4, 7-トリオキサシクロノナン、12-クラウン-4, 15-クラウン-5, 18-クラウン-6等の含酸素多座配位子類が挙げられる。

【0025】ブリッジ型構造を有する多座配位子としては、特に限定されるものではないが、例えば、ビス(ジメチルホスフィノエチル)メチルホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノエチル)フェニルホスフィン等の含リン多座配位子類、ジエチレントリアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)メチルアミン、ビス(ジエチルアミノエチル)エチルアミン、ビス(フェニルアミノエチル)アミン等の含窒素多座配位子類、ジエチレンジクロールメチルエーテル、ビス(メトキシエチル)エーテル、ビス(エトキシエチル)エーテル、ビス(ブトキシエチル)エーテル、(1,2-ビス(メトキシエチル)メチル)エーテル等の含酸素多座配位子類が挙げられる。

【0026】これらの中性の多座配位子がfacialに配位したクロム錯体は、中性の多座配位子とクロム化合物とから、公知の錯体形成法(例えば、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970)及びAngew. Chem. Int. Ed. Eng. l., 33, 1877 (1994))により容易に合成することができる。この場合、使用できるクロム化合物としては特に限定されるものではないが、例えば、クロムヘキサカルボニル(0)、ペンタカルボニル(トリフェニルホスフィン)クロム(0)、テトラカルボニルビス(エチレン)クロム(0)、トリカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トルエン)クロム(0)、トリカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロ

ム(0)、トリカルボニル(ナフタレン)クロム(0)、トリカルボニル(シクロヘプタトリエン)クロム(0)、トリカルボニルトリス(アセトニトリル)クロム(0)、トリカルボニルトリス(トリフェニルホスファイト)クロム(0)、(メチレン)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、シクロヘキシルイソニトリルジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニルトリス(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(シクロペンタジエニル)クロム(1)ダイマー、ヒドリトリカルボニル(シクロペンタジエニル)クロム(11)等のクロムカルボニル化合物類、塩化クロム(111)、塩化クロム(11)、臭化クロム(111)、臭化クロム(11)、ヨウ化クロム(111)、ヨウ化クロム(11)、フッ化クロム(111)、フッ化クロム(11)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムクロライド(111)、トリス(1,4-ジオキサン)クロムクロライド(111)、トリス(ジエチルエーテル)クロムクロライド(111)、トリス(ピリジン)クロムクロライド(111)、トリス(アセトニトリル)クロムクロライド(111)等のクロムハロゲン化合物類、クロム(IV)ヒドロキシド等のクロムアルコキシド類、クロム(III)エチルアセトナート等のクロムジエトナート類、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)アセトナート、クロム(III)ナフテネート等のクロムカルボン酸塩類が挙げられる。

【0027】中性の多座配位子とクロム化合物を反応させ、クロム錯体を形成させる際のクロム金属の濃度は特に制限されない。また、ここで用いられる溶媒としては特に限定されるものではないが、有機溶媒が好ましく用いられる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トリエン、キシレン、メケン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。これらのうち取り扱い易さの点から、脂肪族炭化水素類や芳香族炭化水素類がより好ましい。さらに好ましくは、デカリン、トリメチルベンゼン及びトルエンが用いられる。また、上記溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0028】また、錯体形成反応は、0℃から使用する反応溶媒の沸点までの任意の温度で行われ、好ましくは80〜200℃である。反応時間は特に制限されず、通常1分〜48時間、好ましくは5分〜24時間である。なお、反応時のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0029】中性の多座配位子が配位したクロム錯体

は、通常、固体として沈降するので、ろ過により反応溶媒から分離できる。さらに必要に応じて、上記溶媒を用いて洗浄を行い、次いで乾燥して、エチレンの三量体触媒の構成成分の一つであるクロム錯体が合成される。なお、沈降しない場合は、溶媒留去、真空溶媒の添加あるいは冷却処理等により沈降させることができる。

【0030】本発明においては、中性の多座配位子が配位したクロム錯体のうち、その多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることが必須である。多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることにより、ポリエチレンの生成が抑えられる等の効果が認められる。ここで、多座配位子がfacialに配位した錯体は、配位子が3つ配位した6配位八面体型錯体の異性体の一つである【化学選書 有機金属化学—基礎と応用—、143頁(裳華房)】。即ち、配位子が3つ配位した6配位八面体型錯体において、3つの配位子はすべてシス位になるような配置で配位していることを意味する。

【0031】上記の方法により合成したクロム錯体のうち、触媒活性の面から三脚型構造を有する多座配位子がfacialに配位したクロム錯体が好ましく、より好ましくは、fac-tris(3,5-ジメチル-1-ヒラゾリル)メタンクロムトリカルボニル(0)、fac-tris(3,5-ジメチル-1-ヒラゾリル)メタンクロムトリクロライド(111)、fac-1,1,1-tris(メトキシメチル)エタノクロムトリカルボニル(0)等が用いられる。

【0032】本発明において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(3)

$$R_p M X_q \quad (3)$$

(式中、 $p$ は $0 < p \leq 3$ であり、 $q$ は $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p+q$ は1〜3である。 $M$ はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、 $R$ は炭素数1〜10のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表し、 $X$ は水素原子、アルコキシ基、アール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0033】上記一般式(3)において、炭素数1〜10のアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基又はオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基又はフェノキシ基等が挙げられる。アール基としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定されるものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。

【0034】なお、上記一般式(3)において、MがAlで、pとqがそれぞれ1・5のとき、 $AlR_{1.5}X_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $Al_2R_3X_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0035】上記一般式(3)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルブromoマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリn-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。

【0036】これらのうち入手の容易さ及び活性の面から、アルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられ、さらに好ましくはトリエチルアルミニウム又はトリイソブチルアルミニウムが用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用するのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0037】アルキル金属化合物の使用量は、クロム錯体1モルに対して0・1〜10000当量であり、好ましくは3〜3000当量、より好ましくは5〜2000当量である。

【0038】本発明の中性の多座配位子がfacialに配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及びイオン化イオン性化合物からなるエチレンの三量体触媒は、前記のクロム錯体、アルキル金属化合物及びイオン化イオン性化合物を原料に、溶液中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されない。

【0039】この触媒を調製する際のクロム化合物の濃度は特に制限されないが、通常、溶媒1lあたり、0・001マイクromol〜100ミモル、好ましくは0・01マイクromol〜10ミモルの濃度で使用する。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。また、ここで用いられる溶媒としては、例

えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類及び塩化メチレン、クロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素炭化水素類が挙げられる。また、反応生成物、即ち、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、エチレンの三量体反応時のクロム錯体濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0040】また、前記のクロム錯体、アルキル金属化合物及びイオン化イオン性化合物を接触させる際の温度は-100〜250℃、好ましくは0〜200℃である。接触時間は特に制限されず、1分〜24時間、好ましくは2分〜2時間である。なお、接触時のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0041】本発明のエチレンの三量化反応は、前記のクロム錯体、アルキル金属化合物及びイオン化イオン性化合物からなる触媒とエチレンを接触させることにより行うことができる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量化反応原料であるエチレンの存在下に、クロム錯体、アルキル金属化合物及びイオン化イオン性化合物を接触させて、接触と同時に三量化反応を開始する方法、又はクロム錯体、アルキル金属化合物及びイオン化イオン性化合物を前もって接触させた後、エチレンと接触させて三量化反応を行う方法が採られる。

【0042】具体的には、前者の場合は、(1)クロム錯体、アルキル金属化合物、イオン化イオン性化合物及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム錯体、イオン化イオン性化合物及びエチレンを導入する、(3)クロム錯体、イオン化イオン性化合物を含む溶液にアルキル金属化合物及びエチレンを導入する、(4)アルキル金属化合物及びイオン化イオン性化合物を含む溶液にクロム錯体及びエチレンを導入する、(5)クロム錯体を含む溶液にアルキル金属化合物、イオン化イオン性化合物及びエチレンを導入する。という方法により三量化反応を行うことができる。また、後者の場合は、(1)クロム錯体及びイオン化イオン性化合物を含む溶液にアルキル金属化合物を導入する、(2)アルキル金属化合物及びイオン化イオン性化合物を含む溶液にクロム錯体を導入する、(3)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム錯体及びイオン化イオン性化合物を導入する、(4)クロム錯体を含む溶液にイオン化イオン性化合物



とアルキル金属化合物を導入する、という方法により触媒を調製し、エチレンと接触させて三量化反応を行うことができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限されない。

【0043】本発明においては、中性の多座配位子が *facial* に配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及びイオン化イオン性化合物からなる触媒に光を照射し、エチレンの三量化反応を行ってもよい。光の照射により触媒活性が大幅に向上する等の効果が認められる。

【0044】本発明において使用される光は、特に限定されるものではないが、例えば、紫外光、可視光、赤外光が挙げられ、発光波長としては、0.2~2000nmの光が好ましく、より好ましくは200~700nmの光が用いられる。また、光の照射は特に制限されない。

【0045】光の光源としては、太陽光又は人工光源のいずれを用いても良いが、太陽光は強度が小さく、天候に影響され、夜間の使用ができないことから、人工光源が望ましい。人工光源としては、特に限定されるものではないが、例えば、重水素ランプ、キセノンランプ、タンガスランプ、自然電燈、ハロゲンランプ、低圧水銀ランプ、ホーカソーダランプ、金属蒸気放電管、メタルハイドランプ、高圧ナトリウムランプ、タリウムランプ、水銀-タリウムランプ、水銀-鉛ランプ、H型放電管、キセノン-水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、フラッシュランプ等が挙げられる。

【0046】光の照射時期は特に制限されるものではないが、クロム錯体、アルキル金属化合物及びイオン化イオン性化合物からなる触媒に照射してもよいし、またエチレンの三量化反応系に直接照射してもよい。なお、光の照射時間は特に制限されない。

【0047】本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、-100~250℃であるが、好ましくは0~200℃である。反応圧力は、反応系がエチレン雰囲気であれば特に制限されないが、通常、絶対圧で0.01~3000k $g/cm^2$ であり、好ましくは0.1~300k $g/cm^2$ である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、5秒~6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、エチレンの三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0048】本反応は、回分式、半回分式、連続式のいずれでも実施できる。エチレンの三量化反応終了後、反応液に、例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の重合失活剤を添加して反応を停止させる。失活

した廃クロム触媒は、公知の脱炭処理方法、例えば、水又はアルカリ水溶液による抽出等で除去した後、生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の遠心分離法や1-ヘキセンの蒸留分離の際の残渣として分離除去される。

【0049】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0050】参考例1

内容積100mlのシュレンク管で、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970)に記載の方法で合成した三脚型構造を有するトリス(3,5-ジメチル-1-ヒザゾリル)メタン 238mg、クロムヘキサカルボニル 176mg、メシチレン 40ml及びトルエン 10mlを混合し、窒素雰囲気下で1時間攪拌しながら加熱還流した。析出した結晶を過し、トリス(3,5-ジメチル-1-ヒザゾリル)メタンクロムトリカルボニル(0) (以下、錯体Aと称する)を得た。この錯体AのIR分析を行った結果、CO吸収に基づく2本のピークが1896 $cm^{-1}$ と1759 $cm^{-1}$ に認められ、トリス(3,5-ジメチル-1-ヒザゾリル)メタンがクロムに *facial* に配位していることを示した。

【0051】参考例2

三口フラスコに、ジドデシルアミン硫酸塩 4mg、同化学製のナトリウムテトラキス[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ボレート 0.23g及び塩化メチレン 30mlを入れ、30分攪拌した。生成した塩化ナトリウムをろ別して除去した後、塩化メチレンを減圧下で留去して、ジドデシルアミンモニウムテトラキス[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ボレート (以下、化合物Cと称する)を得た。

【0052】IR ( $cm^{-1}$ ): 2959, 2932, 2859, 1470, 1289, 1267, 1219, 1198, 1148, 1121, 1048, 999, 924, 895, 749, 735, 706, 671, 542

参考例3

三口フラスコに、ジドデシルアミン硫酸塩 0.20g、同化学製のナトリウムテトラキス(4-フルオロフェニル)ボレート 0.23g及び塩化メチレン 30mlを入れ、2時間攪拌した。生成した塩化ナトリウムをろ別して除去した後、塩化メチレンを減圧下で留去して、ジドデシルアミンモニウムテトラキス(4-フルオロフェニル)ボレート (以下、化合物Dと称する)を得た。

【0053】IR ( $cm^{-1}$ ): 2926, 2855, 1

707、1586、1497、1468、1264、1217、1159、1111、1090、1015、68、818、774、723、554

#### 参考例4

三口フラスコに、ジメチルアニリン塩酸塩10mg、同化学製のナトリウムテトラキス〔3, 5-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル〕ボレート 0.118g及び塩化メチレン20mlを入れ、2時間攪拌した。生成した塩化ナトリウムをろ別して除去した後、塩化メチレンを減圧下で留去して、ジメチルアニリンテトラキス〔3, 5-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル〕ボレート(以下、化合物Dと称する)を得た。

【0054】IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1499、1472、1289、1267、1223、1198、1148、1117、1048、1013、997、897、735、706、669、540

#### 参考例5

三口フラスコに、ジドデシルアミン塩酸塩0.20g、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.35g及び塩化メチレン30mlを入れ、2時間攪拌した。生成した塩化ナトリウムをろ別して除去した後、塩化メチレンを減圧下で留去して、ジドデシルアミンモノウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(以下、化合物Fと称する)を得た。

【0055】IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3690、3609、3279、2930、2859、1646、1514、1464、1375、1277、1088、980、776、756、727、685、662、612、575

#### 実施例1

温度計及び攪拌装置を備えた内容積150mlのガラス製耐圧反応容器に、参考例1で合成した錯体Aを6.9mg、0.154mol/lのトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液2.1ml及び参考例2で合成した化合物C168mgと乾燥したトルエン80mlを入れ、混合攪拌した。

【0056】反応容器を80℃に加熱し、攪拌速度を1400rpmに調整後、反応容器にエチレンを導入して、さらにウシオ電気製超高压水銀ランプ(500W)

を用いて外部から光を照射し、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力を5k $\text{g}/\text{cm}^2$ となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0057】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg、100℃)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0058】実施例2

化合物Cの代わりに参考例3で合成した化合物D60mgを用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0059】実施例3

化合物Cの代わりに参考例4で合成した化合物E60mgを用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0060】比較例1

化合物Cを用いなかったこと、及び0.154mol/lのトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液を1.6ml用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0061】比較例2

化合物Cの代わりに参考例5で合成した化合物Fを83mg用いたこと、及びトルエンの代わりにシクロヘキサンを用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。触媒活性は低いものであった。

#### 【0062】比較例3

錯体Aの代わりに(1, 3, 5-トリメチルベンゼン)クロマトリカルボニル(0)(以下、錯体Bと称する)を4.1mg用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。触媒活性は低く、またポリエチレンの副生が著しく増加した。

#### 【0063】

【表1】

試料	実験例1	実験例2	実験例3	比較例1	比較例2	比較例3
Cr 担体	担体A 16.0 1-Bu.A1	担体A 16.0 1-Bu.A1	担体A 16.0 1-Bu.A1	担体A 16.0 1-Bu.A1	担体A 16.0 1-Bu.A1	担体B 16.0 1-Bu.A1
アルキル金属化合物	32.0 化合物C	32.0 化合物D	32.0 化合物E	32.0 化合物E	32.0 化合物E	32.0 化合物E
イオン化イオン性化合物	32.0 トルエン	32.0 トルエン	32.0 トルエン	32.0 トルエン	32.0 トルエン	32.0 トルエン
担体	担体A 80 5 30	担体A 80 5 30	担体A 80 5 30	担体A 80 5 30	担体A 80 5 30	担体B 80 5 30
反応温度 ℃	80	80	80	80	80	80
反応圧力 kg/cm <sup>2</sup>	5	5	5	5	5	5
反応時間 分	30	30	30	30	30	30
担体重量	2820	1200	2130	445	329	174
担体活性 g-1-sec/g-Cr-時	9.1	87.6	91.0	99.0	58.3	20.8
担体 Wt%	8.9	12.4	9.0	1.0	41.7	79.1
担体 Wt%	1.7	2.5	1.3	4.4	12.2	0.9
担体 Wt%	90.0	90.0	90.2	77.9	58.2	1.4
担体 Wt%	2.8	2.9	2.6	5.6	10.1	5.3
担体 Wt%	2.2	3.1	5.8	9.8	9.9	70.6
担体 Wt%	97.7	97.9	97.7	96.2	97.6	95.0

(注) 担体A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V, W, X, Y, Z, AA, AB, AC, AD, AE, AF, AG, AH, AI, AJ, AK, AL, AM, AN, AO, AP, AQ, AR, AS, AT, AU, AV, AW, AX, AY, AZ, BA, BB, BC, BD, BE, BF, BG, BH, BI, BJ, BK, BL, BM, BN, BO, BP, BQ, BR, BS, BT, BU, BV, BW, BX, BY, BZ, CA, CB, CC, CD, CE, CF, CG, CH, CI, CJ, CK, CL, CM, CN, CO, CP, CQ, CR, CS, CT, CU, CV, CW, CX, CY, CZ, DA, DB, DC, DD, DE, DF, DG, DH, DI, DJ, DK, DL, DM, DN, DO, DP, DQ, DR, DS, DT, DU, DV, DW, DX, DY, DZ, EA, EB, EC, ED, EE, EF, EG, EH, EI, EJ, EK, EL, EM, EN, EO, EP, EQ, ER, ES, ET, EU, EV, EW, EX, EY, EZ, FA, FB, FC, FD, FE, FF, FG, FH, FI, FJ, FK, FL, FM, FN, FO, FP, FQ, FR, FS, FT, FU, FV, FW, FX, FY, FZ, GA, GB, GC, GD, GE, GF, GG, GH, GI, GJ, GK, GL, GM, GN, GO, GP, GQ, GR, GS, GT, GU, GV, GW, GX, GY, GZ, HA, HB, HC, HD, HE, HF, HG, HH, HI, HJ, HK, HL, HM, HN, HO, HP, HQ, HR, HS, HT, HU, HV, HW, HX, HY, HZ, IA, IB, IC, ID, IE, IF, IG, IH, II, IJ, IK, IL, IM, IN, IO, IP, IQ, IR, IS, IT, IU, IV, IW, IX, IY, IZ, JA, JB, JC, JD, JE, JF, JG, JH, JI, JJ, JK, JL, JM, JN, JO, JP, JQ, JR, JS, JT, JU, JV, JW, JX, JY, JZ, KA, KB, KC, KD, KE, KF, KG, KH, KI, KJ, KK, KL, KM, KN, KO, KP, KQ, KR, KS, KT, KU, KV, KW, KX, KY, KZ, LA, LB, LC, LD, LE, LF, LG, LH, LI, LJ, LK, LL, LM, LN, LO, LP, LQ, LR, LS, LT, LU, LV, LW, LX, LY, LZ, MA, MB, MC, MD, ME, MF, MG, MH, MI, MJ, MK, ML, MM, MN, MO, MP, MQ, MR, MS, MT, MU, MV, MW, MX, MY, MZ, NA, NB, NC, ND, NE, NF, NG, NH, NI, NJ, NK, NL, NM, NN, NO, NP, NQ, NR, NS, NT, NU, NV, NW, NX, NY, NZ, OA, OB, OC, OD, OE, OF, OG, OH, OI, OJ, OK, OL, OM, ON, OO, OP, OQ, OR, OS, OT, OU, OV, OW, OX, OY, OZ, PA, PB, PC, PD, PE, PF, PG, PH, PI, PJ, PK, PL, PM, PN, PO, PP, PQ, PR, PS, PT, PU, PV, PW, PX, PY, PZ, QA, QB, QC, QD, QE, QF, QG, QH, QI, QJ, QK, QL, QM, QN, QO, QP, QQ, QR, QS, QT, QU, QV, QW, QX, QY, QZ, RA, RB, RC, RD, RE, RF, RG, RH, RI, RJ, RK, RL, RM, RN, RO, RP, RQ, RR, RS, RT, RU, RV, RW, RX, RY, RZ, SA, SB, SC, SD, SE, SF, SG, SH, SI, SJ, SK, SL, SM, SN, SO, SP, SQ, SR, SS, ST, SU, SV, SW, SX, SY, SZ, TA, TB, TC, TD, TE, TF, TG, TH, TI, TJ, TK, TL, TM, TN, TO, TP, TQ, TR, TS, TT, TU, TV, TW, TX, TY, TZ, UA, UB, UC, UD, UE, UF, UG, UH, UI, UJ, UK, UL, UM, UN, UO, UP, UQ, UR, US, UT, UY, UZ, VA, VB, VC, VD, VE, VF, VG, VH, VI, VJ, VK, VL, VM, VN, VO, VP, VQ, VR, VS, VT, VU, VV, VW, VX, VY, VZ, WA, WB, WC, WD, WE, WF, WG, WH, WI, WJ, WK, WL, WM, WN, WO, WP, WQ, WR, WS, WT, WU, WV, WW, WX, WY, WZ, XA, XB, XC, XD, XE, XF, XG, XH, XI, XJ, XK, XL, XM, XN, XO, XP, XQ, XR, XS, XT, XU, XV, XW, XX, XY, XZ, YA, YB, YC, YD, YE, YF, YG, YH, YI, YJ, YK, YL, YM, YN, YO, YP, YQ, YR, YS, YT, YU, YV, YW, YX, YY, YZ, ZA, ZB, ZC, ZD, ZE, ZF, ZG, ZH, ZI, ZJ, ZK, ZL, ZM, ZN, ZO, ZP, ZQ, ZR, ZS, ZT, ZU, ZV, ZW, ZX, ZY, ZZ.

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、中性の多座配位子が  $\text{acial}$  に配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び特定のイオン化イオン性化合物の少なくとも3成分

からなるエチレンの三量化触媒を用いることにより、エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 A406 A412 BA27A BA27B  
BA36A BA47A BC01A BC04A  
BC10A BC15A BC16A BC16B  
BC24A BC30A BC35A BC38A  
BC58A BC58B BC61A BC65A  
BC69A BD03A BD03B BD01A  
BE05A BE13A BE13B BE17B  
BE21A BE25A BE33A BE34B  
BE36A BE37B BE42A BE42B  
BE43A BE45A BE46A BE47A  
BE48A CB47 DA02  
4H006 A402 AC21 BA02 BA05 BA06  
BA07 BA08 BA09 BA11 BA13  
BA14 BA15 BA16 BA17 BA31  
BA44  
4H039 CA29 CL19